



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. B32B 27/08 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년06월04일 10-0723898 2007년05월25일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2003-7002526	(65) 공개번호	10-2003-0024898
(22) 출원일자	2003년02월21일	(43) 공개일자	2003년03월26일
심사청구일자	2005년12월13일		
번역문 제출일자	2003년02월21일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2000/034182	(87) 국제공개번호	WO 2002/16131
국제출원일자	2000년12월14일	국제공개일자	2002년02월28일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 코스타리카, 벨리제, 독일, 덴마크, 에스토니아, 도미니카, 알제리, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 모로코, 모잠비크, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 탄자니아, 남아프리카, 그라나다, 가나, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 감비아,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터키,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장 09/644,771 2000년08월23일 미국(US)

(73) 특허권자 다이네온 엘엘씨  
미국 미네소타주 55128 오크데일 씨티씨드 스트리트 노오쓰 6744

(72) 발명자 몰나,아틸라  
미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427

파소나지,에드워드이.  
미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427

더체슨,데니스

미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427

후쿠시,다츠오

미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427

(74) 대리인

김성기

김진희

(56) 선행기술조사문헌

JP06289093B9

심사관 : 김성식

전체 청구항 수 : 총 4 항

---

## (54) 플루오로플라스틱층을 포함하는 다층 물품

---

### (57) 요약

본 발명은 융점이 200℃ 이상이고, 적어도 TFE 및 VDF의 혼성중합 단위를 함유하며 VDF의 양이 0.1 중량% 이상, 20 중량% 이하인 플루오로플라스틱층이 비플루오르화 중합체에 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 다층 물품에 관한 것이다. 또한 적어도 TFE 및 VDF를 함유하며 VDF의 양이 0.1 중량% 내지 15 중량%인 플루오로플라스틱이 유용하다. 그러한 중합체는 임의로 200℃ 이상의 융점을 가질 수도 있다.

### 대표도

도 1

## 특허청구의 범위

### 청구항 1.

(A) 융점이 200℃ 이상이고, 비닐리덴 플루오라이드와 테트라플루오로에틸렌에서 유도된 혼성중합 단위를 포함하며 비닐리덴 플루오라이드 단위의 양이 0.1 중량% 이상, 20 중량% 미만인 플루오로플라스틱을 포함하는 제1 중합체층과, (B) 비플루오르화 중합체를 포함하고 상기 제1 중합체층에 결합되어 있는 제2 중합체층을 포함하는 다층 물품.

### 청구항 2.

삭제

### 청구항 3.

삭제

### 청구항 4.

삭제

### 청구항 5.

삭제

청구항 6.  
삭제

청구항 7.  
삭제

청구항 8.  
삭제

청구항 9.  
삭제

청구항 10.  
삭제

청구항 11.  
삭제

청구항 12.  
삭제

청구항 13.  
삭제

청구항 14.  
삭제

청구항 15.  
삭제

청구항 16.  
삭제

청구항 17.  
삭제

청구항 18.  
삭제

청구항 19.  
삭제

청구항 20.  
삭제

청구항 21.  
삭제

청구항 22.

제1항에 있어서, 상기 제1 중합체층이 상기 제2 중합체층과 제3 중합체층 사이에 삽입되도록 상기 제1 중합체층에 결합되어 있는 제3 중합체층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 물품.

### 청구항 23.

제22항에 있어서, 상기 제3 중합체층이 상기 제1 중합체층에 직접 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 다층 물품.

### 청구항 24.

삭제

### 청구항 25.

삭제

### 청구항 26.

삭제

### 청구항 27.

삭제

### 청구항 28.

삭제

### 청구항 29.

삭제

### 청구항 30.

삭제

### 청구항 31.

삭제

### 청구항 32.

삭제

### 청구항 33.

(A) 비닐리덴 플루오라이드와 테트라플루오로에틸렌에서 유도된 혼성중합 단위를 포함하며, 비닐리덴 플루오라이드 단위의 양이 0.1 중량% 내지 15 중량%인 플루오로플라스틱을 포함하는 제1 중합체층과, (B) 비플루오르화 중합체를 포함하고 상기 제1 중합체 층에 결합되어 있는 제2 중합체층을 포함하는 다층 물품.

### 청구항 34.

삭제

명세서

기술분야

본 발명은 층 중 하나가 플루오로플라스틱인 다층 물품에 관한 것이다.

## 배경기술

불소 함유 중합체("플루오로 중합체"로도 알려져 있음)는 상업적으로 유용한 재료이다. 플루오로 중합체에는 예를 들면 가교결합 플루오로 탄성중합체(elastomer) 및 반결정질 또는 유리질 플루오로플라스틱이 포함된다. 플루오로플라스틱은 일반적으로 열안정성이 높아서 고온에서 특히 유용하다. 이들은 또한 극저온에서 우수한 경도 및 가요성을 발휘할 수 있다. 이러한 플루오로플라스틱 중 다수는 광범위한 용매에 거의 완전히 불용성이며 일반적으로 내화화성을 갖는다. 그 중 몇몇은 극히 낮은 유전 손실률과 높은 유전 강도를 갖고, 독특한 비접착성 및 저 마찰 특성을 가질 수 있다. 예를 들면, 빌마이어(F.W.Billmeyer)의 문헌[*Textbook of Polymer Science*, 3rd ed., pp. 398-403, John Wiley & Sons, New York (1984)]을 참조할 수 있다.

플루오로 탄성중합체, 특히 비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌과 같은 다른 에틸렌계 불포화 할로젠화 단량체와의 공중합체는 시일, 가스켓 및 라이닝과 같은 고온 용도에서 특히 유용성을 갖는다. 문헌[예를 들면, R.A.Brullo, "Fluoroelastomer Rubber for Automotive Applications," *Automotive Elastomer & Design*, June 1985; "Fluoroelastomer Seal Up Automotive Future," *Materials Engineering*, October 1988; 및 W.M. Grootaert et al., "Fluorocarbon Elastomers,"; Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 8, pp. 990-1005(4th ed., John Wiley & Sons, 1993)]을 참조할 수 있다.

자동차 산업에서, 증발성 연료 기준에 대한 관심이 높아짐에 따라 배리어 특성이 개량된 연료 시스템 부품에 대한 필요성이 대두되었다. 이러한 필요성은 연료 충전제 라인, 연료 공급 라인, 연료 탱크 및 자동차 연료 시스템의 기타 부품과 같은 자동차 부품을 통해 연료 증기가 투과하는 것을 감소시키는 데 기여한다. 플루오로 중합체층을 함유하는 다층 튜브 및 기타 물품은 그러한 자동차 부품에 있어서 내화화성의 투과 배리어를 제공하는 데 사용되어 왔다. 예를 들면, 테트라플루오로에틸렌-비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(TFE-VDF-HFP) 플루오로플라스틱층의 한면이 탄성중합체(예를 들면, 플루오로 탄성중합체 또는 니트릴 고무 또는 에피클로로히드린 고무와 같은 비플루오르화 탄성중합체)로 만들어진 비교적 얇은 내층에, 그것의 다른 한면이 비교적 두꺼운 커버스톡(coverstock) 외층에 결합되어 있는 다층 물품이 그러한 목적에 사용되어 왔다.

## 발명의 상세한 설명

본 발명은 비플루오르화 중합체층에 특징적 플루오로플라스틱층이 결합된 다층 물품이 우수한 연료 투과 내성과 같은 유용한 특성을 나타낸다는 발견에 관한 것인데, 상기 플루오로플라스틱은 용점이 200°C 이상이고, 적어도 TFE 및 VDF의 혼성중합 단위(interpolymerized units)를 함유하며, VDF의 양은 0.1 중량% 이상, 20 중량% 이하인 것이 특징이다. 비닐리덴 플루오라이드 단위의 양은 3 중량% 이상이 바람직하고, 3 내지 15 중량%가 더욱 바람직하며, 10 내지 15 중량%가 보다 더 바람직하다. 또한 플루오로플라스틱은 적어도 TFE 및 VDF 단위를 포함하고 VDF 단위의 양이 0.1 내지 15 중량%, 바람직하게는 3 내지 15 중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 15 중량%인 것이 유용하다. 그러한 플루오로플라스틱은 임의로 200°C 이상의 용점을 가질 수 있다. 두 층간의 접착력은 ASTM D 1876(T-박리 시험)에 따라 측정했을 때 5 N/cm 이상이 바람직하고, 15 N/cm 이상이 더욱 바람직하다.

TFE 및 VDF 단량체와 혼성중합될 수 있는 다른 단량체에는 헥사플루오로프로필렌(HFP), 올레핀 단량체 및 퍼플루오로화 알킬 또는 알콕시 비닐 에테르 단량체(예를 들면, 0.1 내지 5 중량% 범위의 분량)가 포함된다. 유용한 플루오로플라스틱의 하나에는 0.1 내지 15 중량%(바람직하게는 10 내지 15 중량%)의 VDF, 60 내지 85 중량%의 TFE 및 10 내지 30 중량%의 HFP에서 유도된 혼성중합 단위가 포함된다. 플루오로플라스틱은 가공이 용이하도록 다중 모드의 분자량 분포를 가질 수 있다.

비플루오르화 중합체층은 탄성중합체 또는 열가소성 중합체일 수 있다. 열가소성 탄성중합체를 사용해도 좋다. 다층 물품은 제1 중합체층이 제2 중합체층과 제3 중합체층 사이에 삽입되도록 제1 중합체층에 결합된 제3 중합체층을 더 포함할 수 있다. 제3 중합체층으로 적합한 물질에는 탄성중합체가 포함된다. 탄성중합체는 플루오르화 또는 비플루오르화된 것일 수 있다.

다층 물품의 임의의 것 또는 그들 모두는 전기 전도성일 수 있다. 그러나, 최내층이 전기 전도성인 것이 바람직한데, 여기서 "최내층"이란 예를 들면 연료 또는 기타 액체와 접촉하도록 고안된 층을 말한다. 즉, 예를 들면 2층 구조의 경우, 일반적으로 플루오로플라스틱층이 전기 전도성이고, 전술한 바와 같이 제2 중합체층과 제3 중합체층 사이에 플루오로플라스틱층이 삽입되어 있는 3층 구조의 경우, 일반적으로 제3 중합체층이 전기 전도성이다.

물품의 각 층들은 서로 직접 결합될 수 있다. 또, 폴리아민과 같은 결합층에 의해 함께 결합되어도 좋다. 이러한 목적에 특히 유용한 폴리아민은 분자량이 1,000 이상인 폴리알릴아민이다.

다층 물품은 시트, 필름, 용기, 호스, 튜브 등을 비롯하여 다양한 형상으로 제공될 수 있다. 본 발명의 물품은 내화학성 및/또는 배리어 특성이 요구되는 경우에 특히 유용하다. 물품의 구체적인 용도의 예를 들면 강성 및 가요성의 재귀반사성 시트, 접착 테이프와 같은 접착 물품, 페인트 대용 필름, 항력 감소 필름, 연료 라인 및 충전제 네크 호스, 유압액 호스, 배기 취급 호스, 연료 탱크 등에서의 용도가 포함된다. 상기 물품은 또한 화학적 취급 및 가공 용도와 와이어 및 케이블 코팅 또는 재킷으로서도 유용하다.

다음은 첨부된 도면과 상세한 설명을 통해 본 발명의 하나 이상의 실시 양태에 대해 상세히 설명한다. 그 밖의 본 발명의 특징, 목적 및 이점은 상세한 설명 및 도면과, 특허청구범위로부터 명백할 것이다.

### 도면의 간단한 설명

도 1 및 도 2는 본 발명에 의한 두가지 다층 물품의 횡단면도이다.

두 도면에서 동일한 참조번호는 동일 부품을 가르킨다.

### 발명의 상세한 설명

유용한 다층 라미네이트는 최소한, 한면이 비플루오르화 중합체층에 결합된 플루오로플라스틱층을 포함한다. 라미네이트는 다른 층도 포함할 수 있다. 예를 들면, 라미네이트는 비플루오르화 중합체층이 결합되어 있는 면의 반대면이 플루오로플라스틱층에 결합된 중합체층을 포함할 수 있다. 이 중합체층은 플루오로 중합체 또는 비플루오르화 중합체일 수 있다.

플루오로플라스틱은 적어도 TFE 및 VDF에서 유도된 혼성중합 단위를 포함하고, VDF의 양은 0.1 중량% 이상, 20 중량% 이하이며 그 용점이 200℃ 이상이다. VDF의 양은 3 내지 15 중량% 범위가 바람직하고, 10 중량% 내지 15 중량%가 더욱 바람직하다. 플루오로 중합체는 하나 이상의 추가의 단량체에서 유도된 혼성중합 단위를 더 포함할 수 있다. 그러한 단량체는 불소 함유 단량체, 예를 들면 HFP, 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE), 2-클로로펜타플루오로프로펜, 퍼플루오르화 비닐 에테르(예를 들면,  $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 와 같은 퍼플루오로알콕시 비닐 에테르 및  $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$  및  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 와 같은 퍼플루오로알킬 비닐 에테르) 및 퍼플루오로디알릴에테르 및 퍼플루오로-1,3-부타디엔과 같은 불소 함유 디올레핀일 수 있다. 또한 이들은 올레핀 단량체(예를 들면, 에틸렌, 프로필렌 등)와 같은 불소 비함유 단량체일 수도 있다. 특히 유용한 플루오로플라스틱은 용점이 200℃ 이상이고 VDF 함량이 10 내지 15 중량%인 TFE-HFP-VDF 터폴리머이다. VDF 함유 플루오로플라스틱은 예를 들면 술츠바흐(Sulzbach) 등의 미국 특허 제4,338,237호에 개괄적으로 개시되어 있는 에멀전 중합 기술을 이용하여 제조할 수 있으며, 상기 특허의 개시내용은 본 명세서에 참고 인용한다.

비플루오르화 중합체는 일반적으로 탄소 결합 불소 원자를 10 몰% 이하, 바람직하게는 2 몰% 이하, 더욱 바람직하게는 1 몰% 이하 함유한다. 선택되는 구체적인 비플루오르화 중합체는 다층 물품의 용도 또는 요망되는 특성, 예를 들면 내화학성 및/또는 내연성에 따라 달라진다. 열가소성 중합체 또는 탄성중합체일 수 있다. 유용한 열가소성 중합체의 예에는 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리케톤, 폴리우레아, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트가 포함된다.

비플루오르화 중합체로서 유용한 폴리아미드는 일반적으로 시판되고 있다. 예를 들면, 공지되어 있는 임의의 나일론과 같은 폴리아미드를 다수의 공급처로부터 입수할 수 있다. 특히 바람직한 폴리아미드는 나일론-6, 나일론-6,6, 나일론-11 및 나일론-12이다. 구체적인 폴리아미드 물질의 선택은 다층 물품의 구체적인 용도의 물리적 요건에 기초하여 이루어져야 함을 유념해야 한다. 예를 들면, 나일론-6 및 나일론-6,6은 나일론-11 및 나일론-12보다 더 우수한 내열 특성을 제공하는 한편, 나일론-11 및 나일론-12는 더 우수한 내화학 특성을 제공한다. 또한, 나일론-6,12, 나일론-6,9, 나일론-4, 나일론-4,2, 나일론-4,6, 나일론-7 및 나일론-8과 같은 다른 나일론 물질은 물론, 나일론-6,T 및 나일론-6,1과 같은 고리 함유 폴리아미드도 사용할 수 있다. 폴리에테르 함유 폴리아미드, 예를 들면 PEBAX<sup>TM</sup> 폴리아미드(Atochem North America, Philadelphia, PA)도 사용할 수 있다.

유용한 폴리우레탄 중합체에는 지방족, 지환족, 방향족 및 다환식 폴리우레탄이 포함된다. 이들 폴리우레탄은 일반적으로 공지의 반응 메카니즘에 따라 다작용성 이소시아네이트와 폴리올을 반응시킴으로써 제조된다. 폴리우레탄의 제조에 사용하는 데 유용한 디이소시아네이트에는 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 시클로헥실 디이소시아네이트 및 디페닐메탄 디이소시아네이트가 포함된다. 1종 이상의 다작용성 이소시아네이트의 배합물도 사용할 수 있다. 유용한 폴리올에는 폴리펜틸렌아디페이트 글리콜, 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리카프로락톤 디올, 폴리-1,2-부틸렌 옥사이드 글리콜 및 이들의 혼합물이 포함된다. 이 반응에는 부탄디올 또는 헥산디올과 같은 사슬 연장제도 사용될 수 있다. 시판되고 있는 우레탄 중합체 중 유용한 것으로는 몰톤 인터내셔널(Seabrook, NH)로부터의 PN-04 또는 3429 및 비. 에프. 클리히 컴패니(Cleveland, OH)로부터의 X-4107을 들 수 있다.

유용한 폴리올레핀 중합체에는 에틸렌, 프로필렌 등의 동중중합체는 물론, 그러한 단량체들과 예를 들면 아크릴 단량체 및 비닐 아세테이트 및 고급 알파-올레핀과 같은 기타 에틸렌성 불포화 단량체와의 공중합체가 포함된다. 그러한 중합체 및 공중합체는 그러한 에틸렌성 불포화 단량체를 통상의 유리 라디칼 중합반응 또는 촉매분해시켜서 제조할 수 있다. 중합체의 결정도는 변화시킬 수 있다. 중합체는, 예를 들면 반결정질의 고밀도 폴리에틸렌일 수도 있고 에틸렌 및 프로필렌의 탄성중합체성 공중합체일 수도 있다. 말레인산 무수물 또는 아크릴산과 같은 작용성 단량체를 중합 또는 공중합시킴으로써, 또는 중합 후에, 예를 들어 그래프트화, 산화 또는 이오노머의 형성에 의해 중합체를 개질시킴으로써 중합체에 카르복실, 무수물 또는 이미드 작용기를 도입시킬 수 있다. 그 예에는 산 개질 에틸렌 아크릴레이트 공중합체, 무수물 개질 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체, 무수물 개질 폴리에틸렌 중합체 및 무수물 개질 폴리프로필렌 중합체가 포함된다. 그러한 중합체 및 공중합체는 일반적으로 시판되고 있다. 예를 들면, 무수물 개질 폴리에틸렌 중합체는 이.아이.듀폰 드 네무아 & 컴패니(Wilmington, DE)에서 상품명 BYNEL<sup>TM</sup> 공압출성 접착 수지로 시판하고 있다.

유용한 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트에는 아크릴산, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 아크릴아미드, 메타크릴산, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트 등이 포함된다.

앞에서도 예시한 바와 같이 유용한 비플루오르화 중합체의 다른 예에는 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리케톤 및 폴리우레아가 포함된다. 그러한 중합체의 시판품의 예로는 SELAR<sup>TM</sup> 폴리에스테르(이.아이.듀폰 드 네무아 & 컴패니; Wilmington, DE), LEXAN<sup>TM</sup> 폴리카보네이트(제너럴 일렉트릭; Pittsfield, MA), KADEL<sup>TM</sup> 폴리케톤(Amoco, Chicago, IL) 및 SPECTRIM<sup>TM</sup> 폴리우레아(다우 케미칼 컴패니; Midland, MI)가 있다.

비플루오르화 중합체는 탄성중합체일 수도 있다. 유용한 탄성중합체의 예에는 아크릴로니트릴 부타디엔(NBR), 부타디엔 고무, 염화 및 클로로-설폰화 폴리에틸렌, 클로로프렌, 에틸렌-프로필렌 단량체(EPM) 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 단량체(EPDM) 고무, 에피클로로히드린(ECO) 고무, 폴리이소부틸렌, 폴리이소프렌, 폴리설파이드, 폴리우레탄, 실리콘 고무, 폴리비닐클로라이드 및 NBR의 혼합물, 스티렌 부타디엔(SBR) 고무, 에틸렌-아크릴레이트 공중합체 고무 및 에틸렌-비닐 아세테이트 고무가 포함된다. 시판 탄성중합체에는 Nipol<sup>TM</sup> 1052 NBR(제온 케미칼; Louisville, KY), Hydrin<sup>TM</sup> C2000 에피클로로히드린-에틸렌 옥사이드 고무(제온 케미칼; Louisville, KY), Hypalon<sup>TM</sup> 48 클로로설폰화 폴리에틸렌 고무(이.아이.듀폰 드 네무아 & 컴패니; Wilmington, DE), Nordel<sup>TM</sup> EPDM(알.티.반데르빌트 컴패니, 리미티드; Norwalk, CT), Vamac<sup>TM</sup> 에틸렌-아크릴레이트 탄성중합체(이.아이.듀폰 드 네무아 & 컴패니; Wilmington, DE), Krynac<sup>TM</sup> NBR(바이엘 코포레이션; Pittsburgh, PA), Perbunan<sup>TM</sup> NBR/PVC 혼합물(바이엘 코포레이션; Pittsburgh, PA), Therban<sup>TM</sup> 수소화 NBR(바이엘 코포레이션; Pittsburgh, PA), Zetpol<sup>TM</sup> 수소화 NBR(제온 케미칼; Louisville, KY), Santoprene<sup>TM</sup> 열가소성 탄성중합체(어드밴스드 엘라스토머 시스템스; Akron, OH) 및 Keltan<sup>TM</sup> EPDM(DSM 엘라스토머 아메리카스; Addis, LA)이 있다.

다층 물품의 각 중합체층 중 임의의 것 또는 그들 모두는 하나 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 유용한 첨가제의 예에는 안료, 가소제, 점증제, 충전제, 전기 전도성 물질(예를 들면, USP 5,552,199에 개시된 종류의 것), 전기 절연 물질, 안정화제, 향산화제, 윤활제, 가공 조제, 충격 개질제, 점도 개질제 및 이들의 배합물이 포함된다.

다층 물품은 튜브, 호스, 시트 등을 비롯한 다수의 형상 및 형태로 제공될 수 있다. 도 1 및 도 2는 다층 물품이 튜브 또는 호스 형태, 예를 들면 자동차 연료 시스템의 연료 또는 증기 라인으로서 사용하기에 적합한 호스인 두 실시 양태를 예시하고 있다. 도 1을 보면, 얇은 내층(14)에 결합되어 있는 비교적 두꺼운 외층(12)을 포함하는 2층 물품(10)이 도시되어 있다.

외층(12; "커버스톡"이라고도 알려져 있음)은 전술한 바와 같은 비플루오르화 중합체층으로서, 물품(10)이 구조적 일체성을 갖도록 고안된다. 구조적 일체성을 더욱 개선하기 위해서는, 화이버, 메쉬, 및/또는 와이어 스크린과 같은 보강 조제를, 예를 들면 별도의 층으로서 또는 기존 층의 일부로서 물품(10)에 도입할 수 있다. 내층(14; "배리어"로서도 알려져 있음)은 전술한 바와 같은 VDF-함유 플루오로플라스틱으로서, 화학적 및/또는 열적 배리어로서 작용한다. 한층 또는 두층 모두 이들에 전기 전도성을 부여하는 첨가제를 포함할 수 있다.

도 2에 도시된 다층 물품(16)은 배리어층(14)에 결합된 가요성 중합체층(18)을 더 포함하는 것을 제외하고는 다층 물품(10)과 유사하다. 중합체층(18)에 적합한 물질에는 플루오로 탄성중합체 및 비플루오르화 탄성중합체(예를 들면, 니트릴 고무, 에피클로로히드린 고무 등)가 포함된다. 중합체층(18)을 포함하는 이점은 호스 또는 튜브가 강성 커넥터에 부착되는 경우에 요망되는 밀봉성과 같은 물품의 밀봉 특성을 개량한다는 점이다. 물품의 층 중 일부 또는 그들 모두는 그 층들에 전기 전도성을 부여하는 첨가제를 포함할 수 있다.

다층 물품은 일반적으로 다층 물품을 제조하는 방법으로서 당업계에 공지되어 있는 방법에 따라 제조할 수 있다. 예를 들면, 플루오로플라스틱층과 비플루오르화 중합체층을 박막 또는 시트 형태로 제조한 다음, 열 및/또는 압력 하에 함께 적층시켜서 결합된 다층 물품을 형성시킬 수 있다. 대안으로, 플루오로플라스틱과 비플루오르화 중합체를 추가의 중합체와 함께 공압출하여 다층 물품을 형성시킬 수도 있다. 또한, 예를 들면 크로스헤드 다이를 사용하여 압출 코팅하여 각 층들을 제조할 수도 있다.

비플루오르화 중합체가 탄성중합체인 다층 물품을 제조하는 다른 유용한 방법은 본원과 동시에 출원되어 공동계류 중인 출원으로서 함께 양도된 "플루오로플라스틱층 및 탄성중합체층을 포함하는 다층 물품의 제조 방법"이라는 표제의 미국 출원에 개시되어 있는데, 그 전문을 본 명세서에 참고 인용한다. 그 방법에 의하면, 경화가능한 탄성중합체는 성형 물품 형태로 압출하고, 크로스헤드 다이를 이용하여 용융 플루오로플라스틱으로 압출 코팅하여 다층 물품을 형성시킨 다음, 플루오로플라스틱층을 가열한다. 압출 코팅 전에는, 크로스헤드 다이의 상류 말단 내에 부착된 폴리테트라플루오로에틸렌 슬리브를 이용하여 경화가능한 탄성중합체가 실질적으로 가열되는 것을 방지한다. 가열 단계 후에, 경화가능한 탄성중합체는, 예를 들어 오토클레이브 내에서 가압하에 가열하여 경화시킨다.

층들을 함께 결합시키는 방법(예를 들면, 압출 또는 적층)의 열 및 압력은 층간에 적당한 접착력을 제공하는 데 충분한 것일 수 있다. 그러나, 형성된 제품을, 예를 들면 추가의 열, 압력 또는 둘 모두에 의해 추가로 처리하여 층간의 결합 강도를 개선하는 것이 바람직할 수도 있다. 다층 물품이 압출에 의해 제조되는 경우에 추가의 열을 공급하는 한 방법은 압출 공정의 완료 시점에서 다층 물품의 냉각을 지연시키는 방법이다. 대안으로, 부품들을 단순 가공하는 데 필요한 것보다 높은 온도에서 상기 층들을 적층시키거나 압출시켜서 다층 물품에 추가의 열 에너지를 가할 수 있다. 또 다른 대안으로, 완성된 다층 물품을 연장된 시간 동안 고온에서 유지시킬 수 있다. 예를 들면, 완성된 물품을 오븐 또는 고온 액체 배쓰와 같은 물품의 온도를 상승시킬 수 있는 별도의 장치에 배치해 둘 수 있다. 이들 방법을 병용해도 좋다.

층들간의 결합 강도를 증가시키는 다른 방법은 다층 물품을 형성시키기 전에 하나 이상의 층의 표면을 처리하는 것이다. 그러한 표면 처리 방법은 용매를 사용하는 용액 처리로 구성될 수 있다. 용매가 염기, 예를 들어 1,8-디아자[5.4.0]비시클로 운데크-7-엔(DBU)을 함유하면, 플루오로 중합체의 처리 결과, 다소의 탈불화수소화(dehydrofluorination)가 일어날 것이다. 그러한 탈불화수소화는 그 후에 부착되는 물질에 대한 접착을 촉진시키는 데 유리할 것으로 생각된다. 이것은 그 후에 부착되는 물질이 불포화 부위에 반응성인 임의의 물질을 함유하는 경우에 특히 그러하다.

표면 처리의 다른 예에는 코로나 방전 처리 또는 플라즈마 처리와 같은 하전된 대기 처리가 포함된다. 전자 빔 처리 또한 유용하다.

내층 접착은 지방족 디아민 또는 폴리아민과 같은 물질을 사용하여 개선시킬 수도 있다. 아민은 사용했을 때 다층 물품의 층간 접착 결합 강도를 개선하는 한 어떤 분자량의 것이어도 좋다. 특히 유용한 폴리아민은 겔 투과 크로마토그래피로 측정할 때 분자량이 약 1,000 이상인 폴리알릴아민이다. 시판되는 유용한 폴리아민의 일례는 니토 보세키(Nitto Boseki Co., Ltd)로부터 입수할 수 있는 분자량 약 3,000의 폴리알릴아민이다.

아민은 용융-혼합과 같은 통상의 수단을 이용하여 물품을 형성하기 전에 다층 물품의 하나 이상의 층에 도입시킬 수 있다. 대안으로, 아민은 스프레이 코팅, 커튼 코팅, 침적 코팅, 딥 코팅 등과 같은 통상의 코팅법을 이용하여 하나 이상의 층의 표면에 도포할 수 있다.

다음은 실시예에 의거하여 본 발명을 일층 상세히 설명한다.

## 실시예

하기 실시예에 사용된 플루오로플라스틱은 사용된 단량체 및 단량체 비가 하기 표 1에 제시된 바와 같은 것을 제외하고는 미국 특허 제4,338,237호의 실시예 1 내지 14에 개시된 에멀전 중합법에 따라 제조하여 중합시켰다. 각 플루오로플라스틱은 라텍스 형태로 제조한 후, 미국 특허 제5,506,281호 및 5,055,539호에 개괄적으로 개시된 방법을 이용하여 응고시켰다. 생성된 고체 침전물을 분리하여 물로 수회 세정하고, 120℃에서 진공 건조시켜서 플루오로플라스틱을 얻었다.

### 실시예 1-4 및 비교예 C-1 및 C-2

하기 절차에 따라 5종의 플루오로플라스틱 중합체를 제조하였다. 각 중합체의 조성은 표 1에 제시한다. 편의상, 다양한 플루오로플라스틱을 표 1에는 플루오로플라스틱 A 내지 D로 표시하였다. 각 플루오로플라스틱의 용점은 퍼킨 엘머(Perkin Elmer)사로부터 입수할 수 있는 Pyris 1 장치를 사용하는 시차 주사 열량측정계에 의해 측정하였다. 표 1에 제시된 값들은 DSC 곡선의 피크값을 나타낸다.

플루오로플라스틱 조성물을 250℃로 설정된 와바시(Wabash) 유압 프레스에 3분 동안 놓아두어 두께가 각각 약 250  $\mu$ m인 플루오로플라스틱 필름을 제조하였다. 각 필름을 직경 7.72 cm(3 in)의 원판으로 절단하여 투과 시험에 사용하였다. 표 1에 제시된 투과 상수는 다음과 같은 변경 또는 상세를 반영한 ASTM D 814-86(1991년 재승인)에 개시되어 있는 절차를 이용하여 얻은 값이다: ASTM 814의 유리 자(jar)는 ASTM 96에 개시되어 있는 바와 같은 트윙 알버트 바포미터 투과성 컵(Thwing Albert Vapometer Permeability Cup)으로 교체하고, 사용된 가스켓은 네오프렌 대신 다이네온 FE-5840Q 탄성중합체로 제작된 것으로서 시험편의 상부 및 하부 모두에 배치하였으며, 시험 중 시험편이 탈형되는 것을 막기 위해 가스켓의 상부에 메쉬 스크린의 원형판을 사용하고, 시험액은 CE 10 연료(10% 에탄올, 45% 이소옥탄, 45% 톨루엔)이었으며, 시험 온도는 60℃이었다. 투과 상수는 2주간 매일 중량 손실을 측정하여 계산하였다. 누적 중량 손실 대(對) 일수를 플로팅하여 얻은 선의 기울기를 시험편의 면적으로 나누고 그 두께로 곱하였다.

비교를 위해, 상품명 "THV 500"과 "THV 610X"로 다이네온 엘엘씨(Dyneon LLC; St. Paul, MN)에서 시판하고 있는 2개의 플루오로플라스틱의 투과 상수도 측정하였다. 이 값도 표 1에 제시한다.

표 1의 결과는 용점이 200℃ 이상이고 VDF 함량이 20 중량% 이하인 플루오로플라스틱 필름이 우수한 내투과성을 발휘함을 입증해 준다.

**[표 1]**

실시예	플루오로플라스틱	용점 (℃)	단량체 조성(중량%)					투과상수 (g · mm/m <sup>2</sup> · 일)
			TFE	HFP	VDF	PPVE	E	
1	플루오로플라스틱 A	205	68	14	18	---	---	4.6
2	플루오로플라스틱 B	233	76	13	11	---	---	2.3
3	플루오로플라스틱 C	231	74	11	13	2	---	2.7
4	플루오로플라스틱 D	205	64	20	4	---	16	8.8
C-1	THV X610	185	65	16	19	---	---	5.4
C-2	THV-500	160	59	19	22	---	---	11.9

TFE: 테트라플루오로에틸렌, HFP: 헥사플루오로프로필렌, VDF: 비닐리덴 플루오라이드  
PPVE: 퍼플루오로프로필 비닐 에테르, E: 에틸렌

### 실시예 5

크로스-헤드 다이를 사용하여 플루오로플라스틱 A(표 1)를 내경이 약 32 mm인 압출 니트릴 고무 튜브에 코팅하였다. 이어서 플루오로플라스틱 코팅된 니트릴 고무 튜브를 크로스-헤드 다이를 구비한 고무 압출기를 사용하여 니트릴 고무로 피복한 다음, 편직기를 사용하여 화이버 보강층을 구조물에 부착하였다. 크로스-헤드 다이를 구비한 고무 압출기를 사용하

여 최종 커버스톡층을 화이버 보강층에 압출하였다. 이어서 형성된 다층 호스를 냉각시킨 다음 경화 샘플로 절단하였다. 샘플을 강철 맨드릴 위에 놓고 오토클레이브 내에서 160℃의 온도 및 0.4 MPa의 압력 하에 증기를 이용하여 40분동안 열경화시켰다. 경화 후, 샘플을 오토클레이브에서 꺼내어 실온으로 냉각시켰다.

경화된 호스 샘플을 투과 시험에 사용하기 위해 315 mm 길이의 호스로 절단하였다. 투과성 측정 시, 약 7%의 호스 팽창율을 제공하는 직경을 가진 금속 플러그를 사용하여 호스의 양단을 막았다. 이어서 플러그를 스크류 구동 밴드로 고정시켰다. 호스에 CE 10 연료(10% 에탄올, 45% 이소-옥탄, 45% 톨루엔)의 충전이 가능하도록 각 시험 샘플 호스 상의 플러그 중 하나에 6.35 mm의 트레드형 플러그를 장착한 다음, 단단히 죄어 방누(leak-proof) 밀봉 상태로 만들었다. 샘플이 연료에 의해 콘디셔닝되도록 호스를 60℃에서 6주간 연료에 침적시켜 두었다.

마이크로-SHED(micro-Sealed Housing for Evaporative Determination)을 사용하여 투과율을 측정하였는데, 상기 마이크로-SHED는 플레임 이온화 검출기(FID)를 사용하는 연료 시스템에서 소형 부품으로부터의 탄화수소 방출을 측정하기 위해 고안된 것이다. 마이크로-SHED 시험 절차 및 장치에 대한 상세는 앤더스 아론슨 및 마리카 만니코의 논문 ["Micro SHED," SAE Technical Paper No. 980402(1998)]에 개시되어 있다. SHED 시험을 개시하기 6 내지 18 시간 전에 샘플 튜브를 새로운 CE 10 연료로 다시 채웠다. SHED 시험 중, 충전 플러그를 통해 샘플을 SHED의 외부로 배출시켜서 압력의 영향을 최소화하였다. SHED 시험의 온도는 60℃로 고정시켰다. 결과는 표 2에 제시한다.

## 실시예 6

플루오로플라스틱 A 대신 플루오로플라스틱 B(표 1)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 5의 절차에 따라 실시하였다. 결과는 표 2에 제시한다.

## 비교예 C-3

플루오로플라스틱 A 대신 THV-500을 사용한 것을 제외하고는 실시예 5의 절차에 따라 실시하였다. 결과는 표 2에 제시한다. 시험 결과는 용점이 200℃ 이상이고 VDF 함량이 20 중량% 이하인 플루오로플라스틱을 사용하여 제조한 다층 물품이 우수한 내투과성을 발휘함을 입증하여 준다.

**[표 2]**

실시예	플루오로플라스틱	VDF 함량(중량%)	투과율(mg/일)
5	플루오로플라스틱 A	18	706
6	플루오로플라스틱 B	13	453
C-3	THV-500	22	1857

## 실시예 7

니토 보세키(Tokyo, Japan)로부터 입수할 수 있는 PAA 10C(10% PAA 수용액, 분자량 10,000) 50 g을 2-프로판올 450 g에 용해시켜서 1 중량%의 폴리알릴아민 용액[PAA, CAS 번호[30551-89-4]]을 제조하였다. 스프레이 코팅기를 사용하여 하기 조성을 갖는 경화성 플루오로 탄성중합체의 압출 튜브에 상기 용액을 코팅하였다: 다이네온 FE-5830Q 플루오로 탄성중합체(Dyneon LLC; St. Paul, MN) 100부; N-990 카본 블랙(Cabot Corp.; Alpharetta, GA) 12부; Vulcan XC-72 전도성 카본 블랙(Cabot Corp.; Alpharetta, GA) 10부; 수산화칼슘 HP(C.P. Hall; Chicago, IL) 6부; 산화마그네슘(Morton International(Danvers, MA)로부터 상품명 "Elastomag<sup>TM</sup> 170"으로 시판되고 있음) 9부; 산화칼슘 HP(C.P. Hall; Chicago, IL) 4부; 및 카바나 왁스(Taber Inc.; Barrington, GA) 0.5부. 플루오로 탄성중합체 튜브는 외경이 12 mm 이고 벽 두께가 0.33 mm이었다.

플루오로플라스틱 B(표 1)를 크로스-헤드 다이를 사용하여 플루오로 탄성중합체의 PAA-코팅 튜브에 압출하였다. 플루오로플라스틱-코팅 고무 튜브를 냉각시키고 경화 샘플로 절단하였다. 샘플을 강철 맨드릴 위에 놓고 오토클레이브 내에서 155℃의 온도 및 0.4 MPa의 압력 하에 증기를 이용하여 60분동안 열경화시켰다. 경화 후, 샘플을 오토클레이브에서 꺼내어 실온으로 냉각시켰다.

접착력 시험을 위한 탭을 제공하기 위해, 플루오로 탄성중합체로부터 플루오로플라스틱 외층의 폭 7 mm의 스트립이 분리 되도록 절단편을 형성시켜서 경화된 샘플의 박리 접착력을 평가하였다. 시험 장치로서 인스트론 코퍼레이션(Instron Corp.)으로부터 입수할 수 있는 Instron(등록상표) Model 1125 시험기를 사용하였다. 박리각을 90°로 한 것을 제외하고는 ASTM D 1876(T-박리 시험)에 따라 플루오로플라스틱과 플루오로 탄성중합체층 간의 박리 강도를 측정하였다. 그 평균치를 표 3에 제시한다.

일렉트로-테크 시스템 인코포레이티드(Electro-tech System Inc.)로부터 입수할 수 있는 저항 측정계 모델 872A를 사용하여 ASTM D257에 따라 상기 호스 샘플의 표면 저항을 측정한 결과,  $9.6 \times 10^4 \Omega/\text{Sq}$ 이었다.

실시예 8

폴리알릴아민이 니토 보세키(Nitto Boseki Co.)로부터 입수할 수 있는 PAA-EtOH(20% PAA 에탄올 용액, 분자량 3,000) 25 g을 2-프로판올 475 g에 용해시켜서 제조한 1% 용액인 것을 제외하고는 실시예 7의 절차에 따라 실시하였다.

실시예 9

PAA 코팅을 제거한 것을 제외하고는 실시예 7의 절차에 따라 실시하였다. 결과는 표 3에 제시한다. 그 결과는 PAA 코팅을 사용하면 층간 접착이 개선됨을 입증하여 준다.

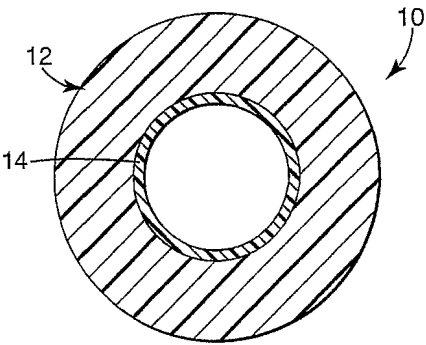
【표 3】

실시예	내층	코팅층/분자량		외층	박리강도(N/cm)
7	플루오로 탄성중합체	PAA 10C	10,000	플루오로플라스틱 B	9.5
8	플루오로 탄성중합체	PAA EtOH	3,000	플루오로플라스틱 B	22.3
9	플루오로 탄성중합체	---	---	플루오로플라스틱 B	4.4

이상 몇가지 본 발명의 실시 양태를 개시하였다. 그러나, 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않는 한 다양한 변경이 가능함은 이해할 것이다. 따라서, 다른 실시 양태는 첨부된 특허청구범위 내에 포함된다.

도면

도면1



도면2

